

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005年4月28日 (28.04.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/037406 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01D 39/20, 53/94, B01J 32/00, 35/04

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/015507

(72) 発明者; および

(22) 国際出願日: 2004年10月20日 (20.10.2004)

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大野一茂 (OHNO, Kazushige) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北工場内 Gifu (JP). 工藤萬史 (KUDO, Atsushi) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北工場内 Gifu (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2003-359235

2003年10月20日 (20.10.2003) JP

特願 2003-362512

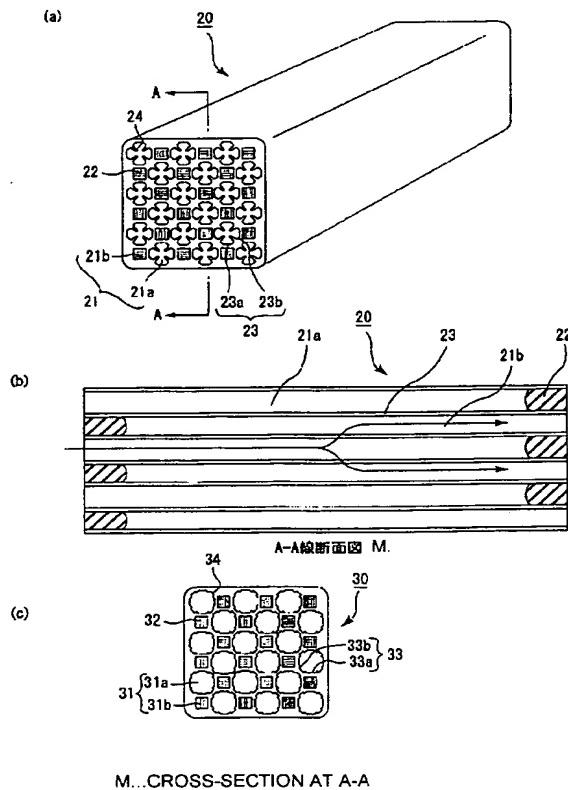
2003年10月22日 (22.10.2003) JP

(74) 代理人: 安富康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).

/続葉有/

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: ハニカム構造体



(57) Abstract: A honeycomb structure where a large amount of particulates and ash can be accumulated and a large amount of catalyst can be carried. The honeycomb structure is a column-like honeycomb structure where a large number of through-holes are arranged in the length direction with partition walls in between. The large number of through-holes are composed of large-volume through-holes and small-volume through-holes. The large-volume through-holes are sealed at one end such that the total area in a cross-section perpendicular to the length direction is relatively larger, and the small-volume through-holes are sealed at the other end such that the total area at the cross-section is relatively smaller. Partition walls, forming the large-volume through-holes and partitioning adjacent through-holes, are provided with selective catalyst-carrying sections for selectively carrying the catalyst.

(57) 要約: 本発明は、パティキュレートやアッシュを多量に堆積させることができ、かつ、圧力損失を大きく上昇させることなく、触媒を多量に担持させることができるハニカム構造体を提供することを目的とするものであり、本発明のハニカム構造体は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム構造体であって、前記多数の貫通孔は、長手方向に垂直な断面における面積の総和が相対的に大きくなるように一端部で封止されてなる大容積貫通孔群と、前記断面における面積の総和が相対的に小さくなるように他端部で封止されてなる小容積貫通孔群とからなり、前記大容積貫通孔群を構成し、かつ、隣り合う貫通孔同士を隔てる前記隔壁に、触媒を選択的に担持させるための選択的触媒担持部が設けられていることを特徴とする。

WO 2005/037406 A1



- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 國際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

## 明細書

### ハニカム構造体

#### 技術分野

[0001] 本出願は、2003年10月20日に出願された日本国特許出願2003-359235号、及び、2003年10月22日に出願された日本国特許出願2003-362512号を基礎出願として優先権主張する出願である。

本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパティキュレート等を除去するフィルタや、触媒担持体等として用いられるハニカム構造体に関する。

#### 背景技術

[0002] バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガス中に含有されるスス等のパティキュレートが環境や人体に害を及ぼすことが最近問題となっている。

そこで、排気ガス中のパティキュレートを捕集して、排気ガスを浄化することができるフィルタとして多孔質セラミックからなるハニカム構造体が種々提案されている。

[0003] 従来、このようなハニカム構造体として、相対的に容積の大きな貫通孔(以下、大容積貫通孔ともいう)と、相対的に容積の小さな貫通孔(以下、小容積貫通孔ともいう)の2種類の貫通孔を設け、大容積貫通孔は、一端部で封止材により封止するとともに、小容積貫通孔は、大容積貫通孔の場合と反対の端部で封止材により封止したものがある。また、上記ハニカム構造体であって、大容積貫通孔をフィルタのガス流入側が開口するようにし、小容積貫通孔をフィルタのガス流出側が開口するように技術が開示されている。(例えば、特許文献1-12参照)。

[0004] また、ガス流入側が開口するように構成された貫通孔(以下、入口側貫通孔という)の数をガス流出側が開口するように構成された貫通孔(以下、出口側貫通孔という)の数よりも多くすることにより、入口側貫通孔の表面積の総量を出口側貫通孔の表面積の総量に比べて相対的に大きくしたフィルタ等も知られている(例えば、特許文献5の図3参照)。

- [0005] これらのハニカム構造体は、端面から見ると、大容積貫通孔群（貫通孔の表面積／断面積の総量が相対的に大きい）と小容積貫通孔群（貫通孔の表面積／断面積の総量が相対的に小さい）の2種類に別けられており、大容積貫通孔群をガス流入側にし、小容積貫通孔群をガス流出側にすることで、入口側貫通孔の表面積の総量と出口側貫通孔の表面積の総量とが等しいハニカム構造体と比較して、捕集したパティキュレートの堆積層の厚さを薄くすることができ、その結果、パティキュレート捕集時の圧力損失の上昇を抑制したり、パティキュレートの捕集限界量を多くしたりすることができる。
- [0006] しかしながら、入口側貫通孔の表面積の総量が相対的に大きいハニカム構造体では、基材自体の圧力損失が高いため、排気ガス中のパティキュレートや、HC、CO等の有害ガス成分を除去する目的で触媒を多量に担持させると、ハニカム構造体の圧力損失が高くなり過ぎてしまうという問題があった。ハニカム構造体には、将来的に、NO<sub>x</sub>を除去する触媒等を担持させることが求められており、入口側貫通孔の表面積の総量を大きく確保した上で、圧力損失の上昇を抑えつつ、触媒の担持量の增量を可能にする技術が求められていた。
- [0007] 特許文献1:特開昭56-124418号公報  
特許文献2:特開昭62-96717号公報、特開昭62-96717号公報  
特許文献3:実開昭58-92409号公報  
特許文献4:米国特許第4416676号明細書  
特許文献5:特開昭58-196820号公報  
特許文献6:米国特許第4420316号明細書  
特許文献7:特開昭58-150015号公報  
特許文献8:特開平5-68828号公報  
特許文献9:仏国特許発明第2789327号明細書  
特許文献10:国際公開第02/100514A1号パンフレット  
特許文献11:国際公開第02/10562A1号パンフレット  
特許文献12:国際公開第03/20407A1号パンフレット  
発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、パティキュレートやアッシュを多量に堆積させることができ、かつ、圧力損失を大きく上昇させることなく、触媒を多量に担持させることができるハニカム構造体を提供することを目的とするものである。

## 課題を解決するための手段

[0009] 本発明の発明者は、鋭意検討した結果、入口側貫通孔同士を隔てる隔壁は、排気ガスが流れ込みにくくなっているので、その形状、触媒の担持量等を変更しても、圧力損失への影響が小さいことを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] 即ち、第一の本発明のハニカム構造体は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム構造体であって、  
上記多数の貫通孔は、長手方向に垂直な断面における面積の総和が相対的に大きくなるように一端部で封止されてなる大容積貫通孔群と、上記断面における面積の総和が相対的に小さくなるように他端部で封止されてなる小容積貫通孔群とからなり、  
上記大容積貫通孔群を構成し、かつ、隣り合う貫通孔同士を隔てる上記隔壁に、触媒を選択的に担持させるための選択的触媒担持部が設けられていることを特徴とする。

[0011] 第一の本発明のハニカム構造体では、少なくとも選択的触媒担持部に触媒が担持されていることが望ましく、上記選択的触媒担持部は、隣り合う大容積貫通孔群を構成する貫通孔同士を隔てる隔壁に設けられた凸部及び／又は凹部であることが望ましい。

第一の本発明のハニカム構造体では、上記選択的触媒担持部に設けられた凸部は、隣り合う大容積貫通孔群を構成する貫通孔同士を隔てる隔壁の厚さの0.02～6倍の高さを有することが望ましく、選択的触媒担持部に設けられた凹部は、隣り合う大容積貫通孔群を構成する貫通孔同士を隔てる隔壁の厚さの0.02～0.4倍の深さを有することが望ましい。

[0012] 第一の本発明のハニカム構造体では、大容積貫通孔群を構成する貫通孔及び／又は小容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面の形状は、多角形で

あることが望ましい。

第一の本発明のハニカム構造体では、大容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面の形状は、八角形であり、小容積貫通孔群を構成する貫通孔の上記断面の形状は、四角形であることが望ましい。

第一の本発明のハニカム構造体では、大容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面における面積の総和と、小容積貫通孔群を構成する貫通孔の上記断面における面積の総和との比が1.5～2.7であることが望ましい。

第一の本発明のハニカム構造体では、長手方向に垂直な断面における隣り合う大容積貫通孔群を構成する貫通孔同士を隔てる隔壁と、隣り合う上記大容積貫通孔群を構成する貫通孔と小容積貫通孔群を構成する貫通孔とを隔てる隔壁との交わる角の少なくとも1つが鈍角であることが望ましい。

第一の本発明のハニカム構造体では、大容積貫通孔群を構成する貫通孔及び／又は小容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面の角部の近傍が曲線により構成されていることが望ましい。

第一の本発明のハニカム構造体では、隣り合う大容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面における重心間距離と、隣り合う小容積貫通孔群を構成する貫通孔の上記断面における重心間距離とが等しいことが望ましい。

- [0013] 第二の本発明のハニカム構造体は、第一の本発明のハニカム構造体がシール材層を介して複数個組み合わされてなるハニカムブロックの外周面に、上記ハニカム構造体よりも気体を通過させにくい材質からなるシール材層が形成されてなることを特徴とする。

なお、第一の本発明のハニカム構造体は、第二の本発明のハニカム構造体の構成部材として用いられる場合のほか、1個のみでフィルタとして用いられてもよい。

以下においては、第一の本発明のハニカム構造体のような、全体が一体として形成された構造を有するハニカム構造体を一体型ハニカム構造体ともいい、第二の本発明のハニカム構造体のような、セラミック部材がシール材層を介して複数個組み合わされた構造を有するハニカム構造体を集合体型ハニカム構造体ともいう。また、一体型ハニカム構造体と集合体型ハニカム構造体とを特に区別しない場合に、ハニカム

構造体という。

- [0014] 第一又は第二の本発明のハニカム構造体は、車両の排気ガス浄化装置に使用されることが望ましい。

### 発明の効果

- [0015] 第一の本発明のハニカム構造体によれば、隣り合う貫通孔群を構成する貫通孔同士を隔てる隔壁に選択的触媒担持部が設けられているので、触媒が多く担持される隔壁(以下、隔壁Aという)と、その他の隔壁(以下、隔壁Bという)とで機能を分離させることができになる。すなわち、隔壁Aは、排気ガス中のHC、CO等の触媒を介した酸化反応により発生する熱によりフィルタに熱を供給して温度を上昇させる機能(熱供給機能)を有し、一方、隔壁Bは、パティキュレートの堆積時、及び、その燃焼時の両方を通じて排気ガスを通過させ、フィルタの圧力損失が上昇することを抑制する機能(圧力損失上昇抑制機能)を有する。ここで、隔壁Aは、もともと排気ガスを通過せにくく隔壁であることから、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒等の大量に担持する必要がある触媒を担持させたとしても、圧力損失の上昇は生じにくい。さらに、パティキュレートが燃焼してアッシュが生成した際、隔壁Aでは、触媒上でパティキュレートの燃焼が起こりやすいために、アッシュは、隔壁A上に付着したままの状態で堆積しやすい。しかしながら、隔壁Aは、上述したように、圧力損失の上昇の原因となりにくく隔壁であるため、アッシュが堆積したとしても圧力損失の上昇は起こりにくい。

また、隔壁A上に堆積したアッシュは、同時に、隔壁A上における温度低下を防止し、熱供給機能を担保する役目も果たす。一方、隔壁Bで、隔壁Aから供給された熱によるパティキュレートの燃焼により生じたアッシュは、隔壁Bの表面に付着している触媒が少ないために剥がれやすく、通過する排気ガスにより、フィルタ後方へと飛散して堆積しやすく、隔壁Bに起因する圧力損失の上昇が抑制される。

- [0016] また、触媒の担持量が増加するため、上記機能と併せて排気ガスの浄化性能が向上し、触媒の担持量によっては、高温で再生処理を行わなくても、パティキュレートを燃焼除去することが可能となり、パティキュレート捕集時の圧力損失の上昇を抑制することが可能となる。

- [0017] また、上記選択的触媒担持部が、隣り合う大容積貫通孔群を構成する貫通孔同士を

隔てる隔壁に設けられた凸部及び／又は凹部であると、上記選択的触媒担持部に選択的に触媒を担持させやすく、上記選択的触媒担持部に設けられた凸部が隣り合う大容積貫通孔群を構成する貫通孔同士を隔てる隔壁の厚さの0.02～6倍の高さを有するか、上記選択的触媒担持部に設けられた凹部が、隣り合う大容積貫通孔群を構成する貫通孔同士を隔てる隔壁の厚さの0.02～0.4倍の深さを有すると、上記選択的触媒担持部に選択的に触媒を担持させやすく、かつ、排気ガスの圧力等により凸部が破損したり、隔壁が破損してしまうのを防止することができる。

- [0018] 第一の本発明のハニカム構造体では、大容積貫通孔群を構成する貫通孔及び／又は小容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面の形状が多角形であると、圧力損失を下げるために長手方向に垂直な断面における隔壁の面積を減少させて開口率を高くしても、耐久性に優れ、長寿命のハニカム構造体を実現することができる。さらに、大容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面の形状が八角形であり、小容積貫通孔群を構成する貫通孔の上記断面の形状が四角形であると、より耐久性に優れ、長寿命のハニカム構造体を実現することができる。  
なお、本発明における開口率とは、ハニカム構造体の入口側の端面の総面積に対する大容積貫通孔群の面積の占める比率をいい、例えば、百分率(%)で表す。このとき、シール材層の占める部分は、上記端面の総面積には含まないこととする。
- [0019] 第一の本発明のハニカム構造体では、大容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面における面積の総和と、小容積貫通孔群を構成する貫通孔の上記断面における面積の総和との比が1.5～2.7であると、入口側の開口率を相対的に大きくして、パティキュレート捕集時の圧力損失の上昇を抑制することができるとともに、パティキュレート捕集前の圧力損失が高くなり過ぎることも防止することができる。
- [0020] 第一の本発明のハニカム構造体では、長手方向に垂直な断面における隣り合う大容積貫通孔群を構成する貫通孔同士を隔てる隔壁と、隣り合う上記大容積貫通孔群を構成する貫通孔と小容積貫通孔群を構成する貫通孔とを隔てる隔壁との交わる角の少なくとも1つが鈍角であると、圧力損失を低減することができる。
- [0021] 第一の本発明のハニカム構造体では、大容積貫通孔群を構成する貫通孔及び／又は小容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面の角部の近傍が曲

線により構成されていると、貫通孔の角部に応力が集中することを防止することができます、クラックの発生を防止することができ、また、圧力損失を低減することができる。

- [0022] 第一の本発明のハニカム構造体では、隣り合う大容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面における重心間距離と、隣り合う小容積貫通孔群を構成する貫通孔の上記断面における重心間距離とが等しいと、再生時に熱が均一に拡散して温度分布が均一になりやすく、長期間繰り返し使用しても、熱応力に起因するクラック等が発生しにくい耐久性に優れたものとなる。
- [0023] 第二の本発明のハニカム構造体によれば、第一の本発明のハニカム構造体がシール材層を介して複数個組み合わされてなるため、上記シール材層により熱応力を低減して耐熱性を向上させること、及び、第一の本発明のハニカム構造体の個数を増減させることで自由にその大きさを調整することなどが可能となる。
- [0024] 第一又は第二の本発明のハニカム構造体は、車両の排気ガス浄化装置に使用されると、排気ガスの浄化性能を向上させること、パティキュレート捕集時の圧力損失の上昇を抑制して再生までの期間を長期化させること、耐熱性を向上させること、及び、自由にその大きさを調整することなどが可能となる。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0025] 第一の本発明のハニカム構造体は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム構造体であって、  
上記多数の貫通孔は、長手方向に垂直な断面における面積の総和が相対的に大きくなるように一端部で封止されてなる大容積貫通孔群と、上記断面における面積の総和が相対的に小さくなるように他端部で封止されてなる小容積貫通孔群とからなり、  
上記大容積貫通孔群を構成し、かつ、隣り合う貫通孔同士を隔てる上記隔壁に、触媒を選択的に担持させるための選択的触媒担持部が設けられていることを特徴とする。
- [0026] 上記大容積貫通孔群と上記小容積貫通孔群との組み合わせとしては、(1)大容積貫通孔群を構成する個々の貫通孔と、小容積貫通孔群を構成する個々の貫通孔とで、長手方向に垂直な断面の面積が同じであって、大容積貫通孔群を構成する貫通孔の数が多い場合、(2)大容積貫通孔群を構成する個々の貫通孔と、小容積貫通孔

群を構成する個々の貫通孔とで、上記断面の面積が異なり、両者の貫通孔の数も異なる場合、(3)大容積貫通孔群を構成する個々の貫通孔と、小容積貫通孔群を構成する個々の貫通孔とで、大容積貫通孔群を構成する貫通孔の上記断面の面積が大きく、両者の貫通孔の数が同じ場合が含まれる。

- [0027] また、大容積貫通孔群を構成する貫通孔及び／又は小容積貫通孔群を構成する貫通孔は、その形状や長手方向に垂直な断面の面積等が同じ1種の貫通孔からそれぞれ構成されていてもよく、その形状や長手方向に垂直な断面の面積等が異なる2種以上の貫通孔からそれぞれ構成されていてもよい。
- [0028] 本発明のハニカム構造体は、基本ユニットとしての形状の繰り返しが起こっており、その基本ユニットでみて、断面の面積比が異なるものである。しかしながら、外周に近い部分には、基本ユニットに欠けた部分が存在し、その部分については、上記原則から外れる。従って、外周の1～2セルまでも厳密に測定した場合に、本発明のハニカム構造体に含まれる場合には、その1～2セルを除いて計算するか、基本ユニットの繰り返しとならない部位を除いて計算する。具体的には、例えば、図8に示すように、貫通孔の長手方向に垂直な断面の形状が、その外周付近近傍以外の部分で、全て同一であり、かつ、その断面形状が同一の貫通孔について、いずれか一方の端部が封止されるとともに、全体として各端面の封止部と開放部とが市松模様を呈するように配置された構成を有するハニカム構造体は、本発明のハニカム構造体に含まないものとする。
- [0029] 図1(a)は、本発明の一体型ハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、(a)に示した本発明の一体型ハニカム構造体のA-A線断面図であり、(c)は、本発明の一体型ハニカム構造体の別の例を模式的に示した正面図である。
- [0030] 図1(a)～(c)に示した一体型ハニカム構造体20、30では、大容積貫通孔群と小容積貫通孔群との組み合わせを考えると、上記(3)に相当する。すなわち、大容積貫通孔群を構成する個々の貫通孔と、小容積貫通孔群を構成する個々の貫通孔とを比較すると、大容積貫通孔群を構成する貫通孔の上記断面の面積が大きく、両者の貫通孔の数が同じである。  
以下においては、大容積貫通孔群を構成する貫通孔を、単に大容量貫通孔といい、

小容積貫通孔群を構成する貫通孔を単に小容積貫通孔ともいふこととする。

- [0031] 図1(a)、(b)に示したように、一体型ハニカム構造体20は、略四角柱状であり、その長手方向に多数の貫通孔21が隔壁23を隔てて並設されている。貫通孔21は、一体型ハニカム構造体20のガスの出口側の端部で封止材22により封止されてなる大容積貫通孔21aと、一体型ハニカム構造体20のガスの入口側の端部で封止材22により封止されてなる小容積貫通孔21bとの2種類の貫通孔からなり、大容積貫通孔21aは、長手方向に垂直な断面における面積が小容積貫通孔21bに対して相対的に大きくなつており、これらの貫通孔21同士を隔てる隔壁23がフィルタとして機能するようになっている。即ち、大容積貫通孔21aに流入した排気ガスは、必ず隔壁23を通過した後、小容積貫通孔21bから流出するようになっている。

この一体型ハニカム構造体20では、隣り合う大容積貫通孔21a同士を隔てる隔壁23bに、凸部24からなる選択的触媒担持部が設けられている。

- [0032] また、図1(c)に示したように、別の実施形態に係る一体型ハニカム構造体30では、やはり、その長手方向に多数の貫通孔31が隔壁33を隔てて並設されており、貫通孔31は、ガスの出口側の端部で封止材32により封止されてなる大容積貫通孔31aと、ガスの入口側の端部で封止材32により封止されてなる小容積貫通孔31bとの2種類の貫通孔からなる。そして、大容積貫通孔31aは、長手方向に垂直な断面における面積が小容積貫通孔31bに対して相対的に大きくなつており、これらの貫通孔31同士を隔てる隔壁33がフィルタとして機能するようになっている。即ち、大容積貫通孔31aに流入した排気ガスは、必ず隔壁33を通過した後、小容積貫通孔31bから流出するようになっている。

一方、この一体型ハニカム構造体30では、隣り合う大容積貫通孔31a同士を隔てる隔壁33bに、凹部34からなる選択的触媒担持部が設けられている。

- [0033] このように、本発明の一体型ハニカム構造体20、30では、隣り合う大容積貫通孔同士21a、31aを隔てる隔壁に、触媒を選択的に担持させるための選択的触媒担持部が設けられているが、上記選択的触媒担持部としては、触媒を選択的に(集中的に)担持させる目的で隣り合う大容積貫通孔21a、31a同士を隔てる隔壁23b、33bに形成されたものであれば特に限定されず、例えば、図1(a)、(b)に示したような凸部24

であってもよく、図1(c)に示したような凹部34であってもよく、隔壁23b、33bの面粗度を大きくした粗化面等であってもよい。

- [0034] 隔壁23bに凸部24が設けられていると、触媒又は触媒原料を含有する溶液にハニカム構造体の基材を含浸させて取り出した際に、上記溶液の表面張力を利用して、凸部24の周囲に液滴を保持させることができ、その後、加熱乾燥することによって、凸部24及びその近傍に多量の触媒を担持させることができる。また、隔壁23bに凸部24が設けられていると、熱伝導率を向上させることができ、再生率を向上させることができます。
- [0035] 隣り合う大容積貫通孔21a同士を隔てる隔壁23bに設けられる凸部24の形状としては特に限定されないが、液滴を保持しやすい形状であるとともに、ある程度の強度を確保することができる形状であることが望ましく、具体的には、末広がり形状であることが望ましい。末広がり形状の凸部は、細長く伸びた形状の凸部よりも高い強度を得やすいからである。また、一体型ハニカム構造体20の入口側の端部から出口側の端部まで連続的に形成されたものであることが望ましい。高い強度を得ることができるとともに、押出成形により形成することが可能となるからである。
- [0036] 凸部24の高さとしては特に限定されないが、隣り合う大容積貫通孔21a同士を隔てる隔壁23bの厚さに対して、望ましい下限は0.02倍であり、望ましい上限は6.0倍である。0.02倍未満であると、凸部24及びその近傍に充分な量の触媒を担持させることができないことがある。6.0倍を超えると、凸部24の強度が不充分となり、排気ガスの圧力等により破損してしまうことがある。
- [0037] 凸部24の数としては特に限定されず、それぞれの隣り合う大容積貫通孔21a同士を隔てる隔壁23bに対して、1つずつ設けてよいし、複数設けてよい。なかでも、それぞれの隣り合う大容積貫通孔21a同士を隔てる隔壁23bに対して、多数の凸部を設けて隔壁23bの表面を波形にすると、それぞれの隔壁23b上に保持させる液滴の量を多くすることができ、充分な量の触媒を担持させることができる。
- [0038] 隔壁33bに、凹部34が設けられていると、触媒又は触媒原料を含有する溶液にハニカム構造体の基材を含浸させて取り出した際に、表面張力等により凹部(溝)34の内部に液滴を保持させることができ、その後、加熱乾燥することによって、凹部34に多

量の触媒を担持させることができる。

- [0039] 凹部34の形状としては特に限定されないが、液滴を保持しやすい形状であることが望ましく、具体的には、窪み形状や溝形状であることが望ましい。また、一体型ハニカム構造体20の入口側の端部から出口側の端部まで連続的に形成された溝状のものであることが望ましい。押出成形により形成することが可能となるからである。
- [0040] 凹部34の深さとしては特に限定されないが、隣り合う大容積貫通孔31a同士を隔てる隔壁33aの厚さに対して、望ましい下限は0.02倍であり、望ましい上限は0.4倍である。0.02倍未満であると、凸部24及びその近傍に充分な量の触媒を担持させることができないことがある。0.4倍を超えると、隔壁33aの強度が不充分となり、排気ガスの圧力等により破損してしまうことがある。
- [0041] 凹部34の数としては特に限定されず、それぞれの隣り合う大容積貫通孔31a同士を隔てる隔壁33aに対して、1つずつ設けてもよいし、複数設けてもよい。
- [0042] 隣り合う大容積貫通孔21a、31a同士を隔てる隔壁23b、33bの厚さは特に限定されないが、望ましい下限は0.2mmであり、望ましい上限は1.2mmである。0.2mm未満であると、隣り合う大容積貫通孔21a、31a同士を隔てる隔壁23b、33bに触媒を充分に担持させることができなかったり、一体型ハニカム構造体20、30の強度が充分でないことがある。一方、1.2mmを超えると、隣り合う大容積貫通孔21a同士を隔てる隔壁23bの通気性が低下し、排気ガスの浄化能力が低下したり、一体型ハニカム構造体20、30の圧力損失が上昇してしまうことがある。
- [0043] また、隣り合う大容積貫通孔21a、31aと小容積貫通孔21b、31bとを隔てる隔壁23a、33aの厚さは特に限定されないが、望ましい下限は0.2mmであり、望ましい上限は1.2mmである。0.2mm未満であると、隣り合う大容積貫通孔21a、31aと小容積貫通孔21b、31bとを隔てる隔壁23a、33aに触媒を充分に担持させることができなかったり、一体型ハニカム構造体20、30の強度が充分でないことがある。一方、1.2mmを超えると、隣り合う大容積貫通孔21a、31aと小容積貫通孔21b、31bとを隔てる隔壁23a、33aの通気性が低下し、排気ガスの浄化能力が低下したり、一体型ハニカム構造体20、30の圧力損失が上昇してしまうことがある。
- [0044] なお、隣り合う大容積貫通孔21a、31a同士を隔てる隔壁23b、33bは、隣り合う大容

積貫通孔21a、31aと小容積貫通孔21b、31bとを隔てる隔壁23a、33aよりも厚く形成されることが望ましい。隔壁23b、33bを厚くすることで、隔壁23b、33bに多量の触媒を担持させることができるとなるが、入口側貫通孔同士を隔てる隔壁である隔壁23b、33bは、その厚さを厚くし、多量の触媒を担持させても、圧力損失への影響が小さいからである。

[0045] 本発明の一体型ハニカム構造体では、隣り合う上記大容積貫通孔同士を隔てる上記隔壁に、触媒を選択的に担持させるための選択的触媒担持部が設けられているため、排気ガスは、まず最初に、選択的触媒担持部が設けられていない隔壁、すなわち隣り合う大容積貫通孔と小容積貫通孔とを隔てる隔壁(隔壁B)に流入し、その隔壁にパティキュレートが堆積する。

そして、隣り合う大容積貫通孔と小容積貫通孔とを隔てる隔壁(隔壁B)にパティキュレートがある程度堆積すると、圧力損失が高くなるため、隣り合う大容積貫通孔同士を隔てる隔壁(隔壁A)にも排気ガスが流入するようになり、特にフィルタの再生時には、排気ガス中のHC、CO等が酸化され、酸化反応により熱が発生してフィルタの温度が上昇し、堆積したパティキュレートが燃えやすくなる。

パティキュレートが燃焼すると、圧力損失が低くなるため、隔壁Bに排気ガスが流入し、その後、上記した過程を繰り返す。

[0046] 従って、隔壁Aは、フィルタに熱を供給して温度を上昇させる機能(熱供給機能)を有し、一方、隔壁Bは、パティキュレートの堆積時、及び、その燃焼時の両方を通じて排気ガスを通過させ、フィルタの圧力損失が上昇することを抑制する機能(圧力損失上昇抑制機能)を有する。ここで、隔壁Aは、もともと排気ガスを通過させにくい隔壁であることから、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒等の大量に担持する必要がある触媒を担持させたとしても、圧力損失の上昇は生じにくい。さらに、パティキュレートが燃焼してアッシュが生成した際、隔壁Aでは、触媒上でパティキュレートの燃焼が起こりやすいために、アッシュは、隔壁A上に付着したままの状態で堆積しやすい。しかしながら、隔壁Aは、上述したように、圧力損失の上昇の原因となりにくい隔壁であるため、アッシュが堆積したとしても圧力損失の上昇は起こりにくい。

また、隔壁A上に堆積したアッシュは、同時に、隔壁A上における温度低下を防止し

、熱供給機能を担保する役目も果たす。一方、隔壁Bで、隔壁Aから供給された熱によるパティキュレートの燃焼により生じたアッシュは、隔壁Bの表面に付着している触媒が少ないために剥がれやすく、通過する排気ガスにより、フィルタ後方へと飛散して堆積しやすく、隔壁Bに起因する圧力損失の上昇が抑制される。

- [0047] 本発明の一体型ハニカム構造体には、少なくとも上記選択的触媒担持部に触媒が担持されている。勿論、上記選択的触媒担持部以外に触媒が担持されていてもよく、大容積貫通孔内の隔壁に触媒が担持されていることが望ましい。
- 上記触媒としては特に限定されないが、パティキュレートの燃焼の活性化エネルギーを低下させるものや、CO、HC及びNO<sub>x</sub>等の排気ガス中の有害なガス成分を浄化することができるもの等が望ましく、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属等を挙げることができる。なかでも、白金、パラジウム、ロジウムからなる、いわゆる三元触媒が望ましい。また、貴金属に加えて、アルカリ金属(元素周期表1族)、アルカリ土類金属(元素周期表2族)、希土類元素(元素周期表3族)、遷移金属元素等を担持させてもよい。
- [0048] 上記触媒は、隔壁内部の気孔の表面に担持されていてもよいし、隔壁上にある厚みをもって担持されていてもよい。また、上記触媒は、隔壁の表面及び／又は気孔の表面に均一に担持されていてもよいし、ある一定の場所に偏って担持されていてもよい。なお、上記選択的触媒担持部を構成する隔壁についても同様である。
- [0049] なかでも、上記触媒は、隔壁の表面に担持されていることが望ましく、上記選択的触媒担持部の表面に多量に担持されていることが望ましい。上記触媒とパティキュレートとが接触しやすいため、排気ガスの浄化を効率よく行うことができるからである。
- [0050] また、一体型ハニカム構造体に上記触媒を付与する際には、予めその表面をアルミニウム等のサポート材により被覆した後に、上記触媒を付与することが望ましい。これにより、比表面積を大きくして、触媒の分散度を高め、触媒の反応部位を増やすことができる。また、サポート材によって触媒金属のシンタリングを防止することができるので、触媒の耐熱性も向上する。加えて、圧力損失を下げるこを可能にする。
- [0051] このような触媒が担持されていることで、一体型ハニカム構造体は、排気ガス中のパティキュレートを捕集するフィルタとして機能するとともに、排気ガスに含有されるCO

、HC及びNO<sub>x</sub>等を浄化するための触媒コンバータとして機能することができる。なお、本発明の一体型ハニカム構造体は、従来公知の触媒付DPF(ディーゼル・パティキュレート・フィルタ)と同様のガス浄化装置として機能するものである。従って、ここでは、本発明の一体型ハニカム構造体の触媒担持体としての機能に関する詳しい説明を省略する。

- [0052] 一体型ハニカム構造体は、主として多孔質セラミックからなることが望ましく、その材料としては、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニア、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コーデュライト、ムライト、シリカ等の酸化物セラミック等を挙げることができる。また、一体型ハニカム構造体20は、シリコンと炭化珪素との複合体、チタン酸アルミニウムといった2種類以上の材料から形成されているものであってもよい。
- [0053] 一体型ハニカム構造体を製造する際に使用するセラミックの粒径としては特に限定されないが、後の焼成工程で収縮が少ないものが望ましく、例えば、0.3—50 μm程度の平均粒径を有する粉末100重量部と、0.1—1.0 μm程度の平均粒径を有する粉末5—65重量部とを組み合わせたものが望ましい。上記粒径のセラミック粉末を上記配合で混合することで、多孔質セラミックからなる一体型ハニカム構造体を製造することができる。
- [0054] なお、一体型ハニカム構造体を構成する封止材と隔壁とは、同じ多孔質セラミックからなることがより望ましい。これにより、両者の接着強度を高くするとともに、封止材の気孔率を隔壁と同様に調整することで、隔壁の熱膨張率と封止材の熱膨張率との整合を図ることができ、製造時や使用時の熱応力によって封止材と隔壁との間に隙間が生じたり、封止材や隔壁に接触する部分の隔壁にクラックが発生したりすることを防止することができる。
- [0055] 一体型ハニカム構造体の気孔率は特に限定されないが、望ましい下限は20%であり、望ましい上限は80%である。20%未満であると、一体型ハニカム構造体20がすぐに目詰まりを起こすことがあり、一方、80%を超えると、一体型ハニカム構造体の強度が低下して容易に破壊されることがある。

なお、上記気孔率は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法及び走査型電子顕微鏡(SEM)による測定等の従来公知の方法により測定することができる。

- [0056] 一体型ハニカム構造体の平均気孔径の望ましい下限は $1\text{ }\mu\text{m}$ であり、望ましい上限は $100\text{ }\mu\text{m}$ である。 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、パティキュレートが容易に目詰まりを起こすことがある。一方、 $100\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、パティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パティキュレートを捕集することができず、フィルタとして機能しないことがある。
- [0057] 図1に示した一体型ハニカム構造体は、略四角柱状であるが、本発明の一体型ハニカム構造体の形状は柱状体であれば特に限定されず、例えば、長手方向に垂直な断面の形状が多角形、円形、楕円形、扇形等からなる柱状体を挙げることができる。
- [0058] また、本発明の一体型ハニカム構造体では、貫通孔は、長手方向に垂直な断面の面積が相対的に大きく、かつ、本発明の一体型ハニカム構造体の入口側の端部で封止されてなる大容積貫通孔と、上記断面の面積が相対的に小さく、かつ、本発明の一体型ハニカム構造体の出口側の端部で封止されてなる小容積貫通孔との2種類の貫通孔からなる。
- [0059] パティキュレートを捕集して圧力損失が上昇した排気ガス浄化用フィルタを再生する際には、パティキュレートを燃焼させるが、パティキュレート中には、燃焼して消滅する炭素等のほかに、燃焼して酸化物となる金属等が含まれており、これらが排気ガス浄化用フィルタ中にアッシュとして残留する。アッシュは、通常、排気ガス浄化用フィルタの出口に近いところに残留するので、排気ガス浄化用フィルタを構成する貫通孔は、出口に近いところからアッシュが充填されていき、アッシュが充填された部分の容積が次第に大きくなるとともに、排気ガス浄化用フィルタとして機能する部分の容積(面積)が次第に小さくなっていく。そして、アッシュの蓄積量が多くなりすぎると、もはやフィルタとして機能しなくなり、排気管から取り出して逆洗浄を行ってアッシュを排気ガス浄化用フィルタから取り除くか、排気ガス浄化用フィルタを廃棄することとなる。
- [0060] 本発明の一体型ハニカム構造体は、入口側貫通孔の容積と出口側貫通孔の容積とが同じものと比べると、アッシュが蓄積しても、排気ガス浄化用フィルタとして機能する部分の容積(面積)は減少比率が小さく、アッシュに起因する圧力損失も小さくなる。また、パティキュレートが燃焼してアッシュが生成した際、隔壁Aでは、触媒上でパテ

イキュレートの燃焼が起こりやすいために、アッシュは、隔壁A上に付着したままの状態で堆積しやすい。しかしながら、隔壁Aは、圧力損失の上昇の原因となりにくい隔壁であるため、アッシュの堆積に伴う圧力損失の上昇は起こりにくい。

また、隔壁A上に堆積したアッシュは、同時に、隔壁A上における温度低下を防止し、熱供給機能を担保する役目も果たす。一方、隔壁Bで、隔壁Aから供給された熱によるパティキュレートの燃焼により生じたアッシュは、隔壁Bの表面に付着している触媒が少ないために剥がれやすく、通過する排気ガスにより、フィルタ後方へと飛散して堆積しやすく、隔壁Bに起因する圧力損失の上昇が抑制される。

このように、本発明の一体型ハニカム構造体では、逆洗浄等を必要とするまでの期間も長くなり、排気ガス浄化用フィルタとしての寿命を長くすることができる。その結果、逆洗や交換等により必要となるメンテナンス費用を大幅に削減することができる。

- [0061] また、近年、触媒を担持したハニカム構造体では、触媒のコート層の上に、アッシュが堆積する現象が報告されている。このようなアッシュの堆積状態であっても、本発明の一体型ハニカム構造体では、もともと圧力損失が増加しにくい隔壁にアッシュが担持されているため、アッシュの堆積による圧力損失の上昇を抑制することができる。
- [0062] 図1に示したような構成からなる本発明の一体型ハニカム構造体では、大容積貫通孔及び／又は小容積貫通孔の長手方向に垂直な断面の形状は、多角形であることが望ましい。多角形にすることにより、ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面における隔壁の面積を減少させて開口率を高くしても、耐久性に優れるとともに、長寿命のハニカム構造体を実現することができるからである。なかでも、4角形以上の多角形がより望ましく、その角の少なくとも1つが鈍角であることがさらに望ましい。ガスが貫通孔を通過する際の摩擦に起因する圧力損失を低減することができるからである。なお、大容積貫通孔のみの上記断面の形状を四角形、五角形、台形、八角形等の多角形としてもよく、小容積貫通孔のみの上記断面の形状を多角形としてもよく、両方を多角形としてもよい。特に、大容積貫通孔の長手方向に垂直な断面の形状が八角形であり、小容積貫通孔の上記断面の形状が四角形であることが望ましい。
- [0063] 本発明の一体型ハニカム構造体では、大容積貫通孔の長手方向に垂直な断面における面積の総和と、小容積貫通孔の上記断面における面積の総和との比(大容積貫

通孔総断面積／小容積貫通孔総断面積；以下、開口率比ともいう）の望ましい下限は1.5であり、望ましい上限は2.7である。上記面積比が1.5未満であると、殆ど大容積貫通孔と小容積貫通孔とを設けた効果を得ることができないことがある。一方、上記面積比が2.7を超えると、小容積貫通孔の容積が小さすぎるため、パティキュレート捕集前の圧力損失が大きくなり過ぎることがある。

- [0064] 本発明の一体型ハニカム構造体では、大容積貫通孔及び／又は小容積貫通孔の長手方向に垂直な断面の角部近傍は、曲線により構成されていることが望ましい。曲線にすることにより、貫通孔の角部に応力が集中することを防止して、クラックの発生を防止することができ、また、貫通孔を通過する際の摩擦に起因する圧力損失を低減することができる。
- [0065] 本発明の一体型ハニカム構造体では、隣り合う大容積貫通孔の長手方向に垂直な断面における重心間距離と、隣り合う小容積貫通孔の上記断面における重心間距離とが等しいことが望ましい。これにより、再生時に熱が均一に拡散する結果、温度分布が均一になりやすく、長期間繰り返し使用しても、熱応力に起因するクラック等が発生しにくい耐久性に優れたハニカム構造体となる。
- なお、本発明において、「隣り合う大容積貫通孔の長手方向に垂直な断面の重心間距離」とは、一の大容積貫通孔の長手方向に垂直な断面における重心と、他の大容積貫通孔の上記断面における重心との最小の距離のことを意味し、一方、「隣り合う小容積貫通孔の上記断面の重心間距離」とは、一小容積貫通孔の長手方向に垂直な断面における重心と、他の小容積貫通孔の上記断面における重心との最小の距離のことを意味する。
- [0066] また、図1に示した一体型ハニカム構造体10において、大容積貫通孔21aと小容積貫通孔21bとは、隔壁23を隔てて上下方向及び左右方向に交互に並設されており、各方向における大容積貫通孔21aの長手方向に垂直な断面の重心と小容積貫通孔21bの長手方向に垂直な断面の重心とは、一直線上に存在する。
- 従って、上記「隣り合う大容積貫通孔の長手方向に垂直な断面における重心間距離」及び「隣り合う小容積貫通孔の上記断面における重心間距離」とは、一体型ハニカム構造体10の長手方向に垂直な断面において、互いに斜めに隣り合う大容積貫通

孔21a及び小容積貫通孔21bの重心間の距離をいう。

1aと小容積貫通孔111b、121b、131b、141bとが交互に配列されている。なお、図3(a)～(d)に示す一体型ハニカム構造体では、小容積貫通孔の断面積を変化させ、大容積貫通孔の断面形状を少し変化させることにより、上記開口率比を任意に変動させることができ。同様に、図4に示す一体型ハニカム構造体に関しても任意にその開口率比を変動させることができる。また、図3(a)～(d)に示したように、本発明の一体型ハニカム構造体の外周の角部には、面取りが施されていることが望ましい。

なお、図3(e)に示した一体型ハニカム構造体150は、入口側貫通孔152a及び出口側貫通孔152bの上記断面形状はともに4角形であり、それぞれが交互に配列されている。

- [0071] 図4(a)～(b)に示す一体型ハニカム構造体160、260では、大容積貫通孔161a、261a同士を隔てる隔壁に凸部164、264が設けられており、大容積貫通孔161a、261aの凸部164、264を除く上記断面形状は5角形であり、そのうちの3つの角がほぼ直角となっており、小容積貫通孔161b、261bの上記断面形状は4角形で、それぞれ大きな四角形の斜めに対向する部分を占めるように構成されている。図4(c)～(d)に示す一体型ハニカム構造体170、270では、大容積貫通孔171a、271a同士を隔てる隔壁に凸部174、274が設けられている。なお、図4(c)～(d)に示す一体型ハニカム構造体170、270の上記断面形状は、図3(a)～(d)に示す上記断面形状を変形したものであって、大容積貫通孔171a、271aと小容積貫通孔171b、271bとが共有する隔壁を小容積貫通孔側にある曲率を持って広げた形状である。この曲率は任意のものであってよく、例えば、隔壁を構成する曲線が $1/4$ 円に相当するものであってもよい。この場合、その上記開口率比は3.66となる。従って、図4(c)～(d)に示す一体型ハニカム構造体170、270では、隔壁を構成する曲線が $1/4$ 円に相当するものよりも、さらに小容積貫通孔171b、271bの上記断面の面積が小さくなっている。図4(e)～(f)に示す一体型ハニカム構造体180、280では、大容積貫通孔181a、281a同士を隔てる隔壁に凸部184、284が設けられており、大容積貫通孔181a、281aの凸部184、284を除く上記断面形状、及び、小容積貫通孔281b、281bの上記断面形状は4角形(長方形)であり、2つの大容積貫通孔と2つの小容積貫

通孔を組み合わせると、ほぼ正方形となるように構成されている。

[0072] 本発明の一体型ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面における大容積貫通孔及び小容積貫通孔の構成のその他の具体例としては、例えば、図5に示した一体型ハニカム構造体190における大容積貫通孔191a、小容積貫通孔191b及び凸部194を設けた構成等を挙げることができる。

[0073] 本発明の一体型ハニカム構造体は、1個のみで一体型フィルタとして用いられてもよいが、シール材層を介して複数個結束されて集合体型フィルタとして用いられることが望ましい。上記集合体型フィルタとすることにより、上記シール材層により熱応力を低減してフィルタの耐熱性を向上させること、及び、本発明の一体型ハニカム構造体の個数を増減させることで自由にその大きさを調整することなどが可能となるからである。

なお、一体型フィルタと集合体型フィルタとは、同様の機能を有するものである。

[0074] なお、本発明の一体型ハニカム構造体からなる一体型フィルタでは、その材料として、通常、コージェライト等の酸化物セラミックが使用される。安価に製造することができるとともに、比較的熱膨張係数が小さいため、製造中及び使用中に熱応力によってフィルタが破損する恐れが少ないのである。

[0075] また、図1には示していないが、本発明の一体型ハニカム構造体からなる一体型フィルタでは、下述の本発明の集合体型ハニカム構造体と同様に、外周面に本発明の一体型ハニカム構造体よりも気体を通過させにくい材質からなるシール材層が形成されていることが望ましい。上記シール材層が外周面に形成されることにより、上記シール材層により本発明の一体型ハニカム構造体を圧縮することができ、強度を向上し、クラックの発生に伴うセラミック粒子の脱粒を防止することができる。

[0076] 本発明の集合体型ハニカム構造体は、本発明の一体型ハニカム構造体がシール材層を介して複数個組み合わされてなるハニカムブロックの外周面に、本発明の一体型ハニカム構造体よりも気体を通過させにくい材質からなるシール材層が形成されてなるものであり、集合体型フィルタとして機能する。

[0077] 図6は、本発明の集合体型ハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図である。図6に示す集合体型ハニカム構造体において、多数の貫通孔は、長手方向に垂直

な断面における面積の総和が相対的に大きくなるように、上記ハニカム構造体の一方の端部で封止されてなる大容積貫通孔群と、上記断面における面積の総和が相対的に小さくなるように、上記ハニカム構造体の他方の端部で封止されてなる小容積貫通孔群とからなるものである。

- [0078] 図6に示したように、集合体型ハニカム構造体10は、排気ガス浄化用フィルタとして用いられるものであり、一体型ハニカム構造体20がシール材層14を介して複数個結束されてハニカムブロック15を構成し、このハニカムブロック15の周囲に、排気ガスの漏洩を防止するためのシール材層13が形成されているものである。なお、シール材層13は、一体型ハニカム構造体20よりも気体を通過させにくい材質からなる。
- [0079] なお、集合体型ハニカム構造体10では、一体型ハニカム構造体20を構成する材料として、熱伝導性、耐熱性、機械的特性及び耐薬品性等に優れた炭化珪素が望ましい。
- [0080] 集合体型ハニカム構造体10において、シール材層14は、一体型セラミック構造体20間に形成されたものであり、複数個の一体型セラミック構造体20同士を結束する接着剤として機能することが望ましい。一方、シール材層13は、ハニカムブロック15の外周面に形成され、集合体型ハニカム構造体10を内燃機関の排気通路に設置した際、ハニカムブロック15の外周面から貫通孔を通過する排気ガスが漏れ出すことを防止するための封止材として機能するものである。  
なお、集合体型ハニカム構造体10において、シール材層13とシール材層14とは、同じ材料からなるものであってもよく、異なる材料からなるものであってもよい。さらに、シール材層13及びシール材層14が同じ材料からなるものである場合、その材料の配合比は同じであってもよく、異なっていてもよい。
- [0081] ただし、シール材層14は、緻密体からなるものであってもよく、その内部への排気ガスの流入が可能なように、多孔質体からなるものであってもよいが、シール材層13は、緻密体からなるものであることが望ましい。シール材層13は、集合体型ハニカム構造体10を内燃機関の排気通路に設置した際、ハニカムブロック15の外周面から排気ガスが漏れ出すことを防止する目的で形成されているからである。
- [0082] シール材層13及びシール材層14を構成する材料としては特に限定されず、例えば

、無機バインダーと、有機バインダーと、無機纖維及び／又は無機粒子からなるもの等を挙げることができる。

- [0083] 上記無機バインダーとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等を挙げができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機バインダーのなかでは、シリカゾルが望ましい。
- [0084] 上記有機バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を挙げができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記有機バインダーのなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。
- [0085] 上記無機纖維としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバー等を挙げができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機纖維のなかでは、シリカーアルミナファイバーが望ましい。
- [0086] 上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げができる、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末又はウイスカ一等を挙げができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。
- [0087] なお、上述したように、本発明の一体型ハニカム構造体をそのまま排気ガス浄化用フィルタとして用いる場合には、本発明の集合体型ハニカム構造体と同様のシール材層が本発明の一体型ハニカム構造体の外周面に設けられてもよい。
- [0088] 図6に示した集合体型ハニカム構造体10は、円柱状であるが、本発明の集合体型ハニカム構造体の形状としては、柱状体であれば特に限定されず、例えば、長手方向に垂直な断面の形状が多角形、楕円形等からなる柱状体を挙げができる。本発明の集合体型ハニカム構造体は、本発明の一体型ハニカム構造体を複数個結束させた後、長手方向に垂直な断面の形状が多角形、円形又は楕円形等となるよう外周部を加工してもよいし、予め本発明の一体型ハニカム構造体の上記断面形状を加工した後に、それらを接着剤により結合させることによって、長手方向に垂直な断面の形状を多角形、円形又は楕円形等としてもよく、例えば、長手方向に垂直な断面の形状が円を4分割した扇形である柱状の本発明の一体型ハニカム構造体を4

個結束させて円柱状の本発明の集合体型ハニカム構造体を製造することができる。

[0089] 次に、上述した本発明のハニカム構造体の製造方法の一例について説明する。

本発明のハニカム構造体が、その全体が一の焼結体から構成された一体型フィルタである場合、まず、上述したようなセラミックを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、上記選択的触媒担持部が形成され、本発明の一体型ハニカム構造体と略同形状のセラミック成形体を作製する。この際、例えば、貫通孔が大容積貫通孔と小容積貫通孔との2種類の貫通孔からなる押出成形に使用する金型を、貫通孔の密度に合わせて選定する。

なお、上記選択的触媒担持部の形状は、上記押出成形に使用するダイの開口部形状を変更することにより、調整することができる。

[0090] 上記原料ペーストとしては特に限定されないが、製造後の本発明の一体型ハニカム構造体の気孔率が20ー80%となるものが望ましく、例えば、上述したようなセラミックからなる粉末に、バインダー及び分散媒液等を加えたものを挙げることができる。

[0091] 上記バインダーとしては特に限定されず、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

上記バインダーの配合量は、通常、セラミック粉末100重量部に対して、1ー10重量部程度が望ましい。

[0092] 上記分散媒液としては特に限定されず、例えば、ベンゼン等の有機溶媒、メタノール等のアルコール、水等を挙げることができる。

上記分散媒液は、上記原料ペーストの粘度が一定範囲内となるように適量配合される。

[0093] これらセラミック粉末、バインダー及び分散媒液は、アトライター等で混合し、ニーダー等で充分に混練した後、押出成形される。

[0094] また、上記原料ペーストには、必要に応じて成形助剤を添加してもよい。

上記成形助剤としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を挙げることができる。

[0095] さらに、上記原料ペーストには、必要に応じて酸化物系セラミックを成分とする微小中

空球体であるバルーンや、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加してもよい。

上記バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン(FAバルーン)、ムライトバルーン等を挙げることができる。これらのなかでは、フライアッシュバルーンが望ましい。

- [0096] 次に、上記セラミック成形体を、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機、凍結乾燥機等を用いて乾燥させ、セラミック乾燥体とする。次いで、大容積貫通孔の出口側の端部、及び、小容積貫通孔の入口側の端部に、封止材となる封止材ペーストを所定量充填し、貫通孔を目封じする。
- [0097] 上記封止材ペーストとしては特に限定されないが、後工程を経て製造される封止材の気孔率が20ー80%となるものが望ましく、例えば、上記原料ペーストと同様のものを用いることができるが、上記原料ペーストで用いたセラミック粉末に、潤滑剤、溶剤、分散剤、バインダー等を添加したものであることがより望ましい。上記封止処理の途中で封止材ペースト中のセラミック粒子等が沈降することを防止することができるからである。
- [0098] 次に、上記封止材ペーストが充填されたセラミック乾燥体に対して、所定の条件で脱脂、焼成を行う。  
上記セラミック乾燥体の脱脂及び焼成の条件は、従来から多孔質セラミックからなるフィルタを製造する際に用いられている条件を適用することができる。
- [0099] 次に、焼成して得られたセラミック焼成体の表面に高い比表面積のアルミナ膜を形成し、このアルミナ膜の表面に白金等の触媒を付与することにより、表面に触媒が担持された多孔質セラミックからなり、その全体が一の焼結体から構成された本発明の一体型ハニカム構造体を製造することができる。
- [0100] 上記セラミック焼成体の表面にアルミナ膜を形成する方法としては、例えば、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 等のアルミニウムを含有する金属化合物の溶液をセラミック焼成体に含浸させて加熱する方法、 $\gamma$ -アルミナを粉碎した高い表面積を有する $\gamma$ -アルミナ粉末を含有するスラリー溶液をセラミック焼成体に含浸させて加熱する方法等を挙げができる。

上記アルミナ膜に助触媒等を付与する方法としては、例えば、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 等の希土類元素等を含有する金属化合物の溶液をセラミック焼成体に含浸させて加熱する方法等を挙げることができる。

上記アルミナ膜に触媒を付与する方法としては、例えば、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{HNO}_3$ )等をセラミック焼成体に含浸させて加熱する方法等を挙げることができる。

[0101] また、本発明のハニカム構造体が、図6に示したような、本発明の一体型ハニカム構造体20がシール材層14を介して複数個結束されて構成された集合体型ハニカム構造体10である場合、シール材層14となる接着剤ペーストを均一な厚さで塗布し、接着剤ペーストが塗布された他の一体型ハニカム構造体20を、順次積層していく工程を繰り返し、所定の大きさの角柱状の一体型ハニカム構造体20の積層体を作製する。

なお、上記接着剤ペーストを構成する材料としては、既に説明しているのでここではその説明を省略する。

[0102] 次に、この一体型ハニカム構造体20の積層体を加熱して接着剤ペースト層を乾燥、固化させてシール材層14とし、その後、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を図6に示したような形状に切削することで、ハニカムブロック15を作製する。そして、ハニカムブロック15の外周に上記接着剤ペーストを用いてシール材層13を形成することで、一体型ハニカム構造体20がシール材層14を介して複数個結束されて構成された本発明の集合体型フィルタ10を製造することができる。

なお、本発明の集合体型フィルタ10を製造する場合には、アルミナ膜の形成、触媒の付与等を、上記セラミック焼成体の作製後に行わず、ハニカムブロック15の作製後に行っててもよい。

[0103] 本発明のハニカム構造体の用途は特に限定されないが、車両の排気ガス浄化装置に用いることが望ましい。

図7は、本発明のハニカム構造体が設置された車両の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

[0104] 図7に示したように、排気ガス浄化装置600は、主に、ハニカム構造体60、ハニカム

構造体60の外方を覆うケーシング630、ハニカム構造体60とケーシング630との間に配置される保持シール材620、及び、ハニカム構造体60の排気ガス流入側に設けられた加熱手段610から構成されており、ケーシング630の排気ガスが導入される側の端部には、エンジン等の内燃機関に連結された導入管640が接続されており、ケーシング630の他端部には、外部に連結された排出管650が接続されている。なお、図7中、矢印は排気ガスの流れを示している。

また、図7において、ハニカム構造体60は、図1に示した一体型ハニカム構造体20であってもよく、図6に示した集合体型ハニカム構造体10であってもよい。

[0105] このような構成からなる排気ガス浄化装置600では、エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスは、導入管640を通ってケーシング630内に導入され、大容積貫通孔21aからハニカム構造体60内に流入し、隔壁23を通過して、この隔壁23でパティキュレートが捕集されて浄化された後、小容積貫通孔21bからハニカム構造体60外に排出され、排出管650を通って外部へ排出されることとなる。

[0106] また、排気ガス浄化装置600では、ハニカム構造体60の隔壁に大量のパティキュレートが堆積し、圧力損失が高くなると、ハニカム構造体60の再生処理が行われる。上記再生処理では、加熱手段610を用いて加熱されたガスをハニカム構造体60の貫通孔の内部へ流入させることで、ハニカム構造体60を加熱し、隔壁に堆積したパティキュレートを燃焼除去する。また、ポストインジェクション方式を用いてパティキュレートを燃焼除去してもよい。そのほか、ケーシング630の手前の導入管640の部分に酸化触媒を付与したフィルタを設置してもよく、ケーシング630の内部であって、加熱手段610より排気ガス流入側に酸化触媒を付与したフィルタを設置してもよい。

### 実施例

[0107] 以下に実施例を掲げ、図面を参照して本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0108] (実施例1)

(1) 平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\alpha$ 型炭化珪素粉末60重量%と、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の $\beta$ 型炭化珪素粉末40重量%とを湿式混合し、得られた混合物100重量部に対して、有機バインダー(メチルセルロース)を5重量部、水を10重量部加えて混練して混合組

成物を得た。次に、上記混合組成物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押出成形を行い、図3(a)に示した断面形状と略同様の断面形状で、入口側の開口率が37.97%、開口率比が1.55の生成形体を作製した。なお、隣り合う大容積貫通孔と小容積貫通孔とを隔てる隔壁の厚さを0.3mm、隣り合う大容積貫通孔同士を隔てる隔壁の厚さを0.6mm、隣り合う大容積貫通孔同士を隔てる隔壁に設けた凸部の高さを0.1mmとした。

- [0109] 次に、マイクロ波乾燥機等を用いて上記生成形体を乾燥させ、セラミック乾燥体とした後、上記生成形体と同様の組成の封止材ペーストを所定の貫通孔に充填した。次いで、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、400°Cで脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下2200°C、3時間で焼成を行うことにより、気孔率が42%、平均気孔径が9μm、その大きさが34.3mm×34.3mm×150mm、貫通孔の数が28個/cm<sup>2</sup>(大容積貫通孔:14個/cm<sup>2</sup>、小容積貫通孔:14個/cm<sup>2</sup>)で、炭化珪素焼結体からなる一体型ハニカム構造体を製造した。
- なお、一体型ハニカム構造体では、出口側の端面において、大容積貫通孔のみを封止材により封止し、入口側の端面において、小容積貫通孔のみを封止材により封止した。
- [0110] (2) 次に、得られた一体型ハニカム構造体を用いて集合型ハニカム構造体を製造した。
- 繊維長0.2mmのアルミナファイバー30重量%、平均粒径0.6μmの炭化珪素粒子21重量%、シリカゾル15重量%、カルボキシメチルセルロース5.6重量%、及び、水28.4重量%を含む耐熱性のシール材ペーストを用いて、一体型ハニカム構造体20を、多数結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、直径144mm×長さ150mmの円柱状のハニカムブロックを作製した。
- このとき、一体型ハニカム構造体20を結束するシール材層14の厚さが1.0mmとなるように調整した。
- [0111] (3) 次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー(ショット含有率:3%、繊維長:0.1~100mm)23.3重量%、無機粒子として平均粒径0.3μmの炭化珪素粉末30.2重量%、無機バインダーとしてシリカゾル(ゾル中のSiO<sub>2</sub>の含

有率:30重量%)7重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース0.5重量%、及び、水39重量%を混合、混練してシール材ペーストを調製した。

- [0112] 次に、上記シール材ペーストを用いて、ハニカムブロックの外周面に厚さ1.0mmのシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を120°Cで乾燥して、円柱形状で排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能する集合体型ハニカム構造体を製造した。
- [0113] (4) 次に、 $\gamma$ -アルミナを、水と分散剤である硝酸溶液と混合し、さらにボールミルで90min<sup>-1</sup>で24時間粉碎して、粒径2μmのアルミナスラリーを調製し、次に、得られたスラリーを、一体型ハニカム構造体、及び、集合体型ハニカム構造体に流し込み、200°Cで乾燥させた。
- 上記工程をアルミナ層が60g/Lの量に達するまで繰り返し、600°Cで焼成した。
- [0114] Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>をエチレングリコール中に投入し、90°Cで5時間攪拌することによりCe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を6重量%含有するエチレングリコール溶液を作製した。このエチレングリコール溶液中に上記アルミナ層が形成された一体型ハニカム構造体及び集合体型ハニカム構造体を浸漬した後、150°Cで2時間、窒素雰囲気中650°Cで2時間加熱して、上記セラミック焼成体の表面に触媒を担持させるための希土類酸化物含有アルミナ層を形成した。
- [0115] 白金濃度4.53重量%のジニトロジアンミン白金硝酸([Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]HNO<sub>3</sub>)を蒸留水で希釈し、上記希土類酸化物含有アルミナ層が形成された上記セラミック焼成体を浸漬した後、110°Cで2時間、窒素雰囲気中500°Cで1時間加熱して、上記セラミック焼成体の表面に、平均粒子直径2nmの白金触媒を2g/L担持させ、触媒を担持した一体型ハニカム構造体及び集合体型ハニカム構造体の製造を終了した。
- [0116] (実施例2～28)

表1に示したように、長手方向に垂直な断面形状、及び、隣り合う大容積貫通孔同士を隔てる隔壁に設けた凸部の高さや幅を変更したほかは、実施例1と同様にして一体型ハニカム構造体及び集合型ハニカム構造体を製造した。

なお、一体型ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面形状、及び、隣り合う大容積

貫通孔同士を隔てる隔壁に設けた凸部の高さは、混合組成物の押出成形を行う際のダイの形状を変更することにより調整した。

[0117] (参考例1～4)

長手方向に垂直な断面形状を、表1に示したような形状に変更するとともに、大容積貫通孔同士を隔てる隔壁に図1(c)に示すような深さ0.1mmの凹部を形成したほかは、実施例1と同様にして一体型ハニカム構造体及び集合型ハニカム構造体を製造した。

なお、一体型ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面形状、及び、隣り合う大容積貫通孔同士を隔てる隔壁に設けた凹部の深さは、混合組成物の押出成形を行う際のダイの形状を変更することにより調整した。

[0118] (参考例5～8)

表1に示したように、長手方向に垂直な断面形状、隣り合う大容積貫通孔同士を隔てる隔壁に設けた凸部の高さ、及び、アルミナコート層の量を変更したほかは、実施例1と同様にして一体型ハニカム構造体及び集合型ハニカム構造体を製造した。

なお、一体型ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面形状、及び、隣り合う大容積貫通孔同士を隔てる隔壁に設けた凸部の高さは、混合組成物の押出成形を行う際のダイの形状を変更することにより調整した。

[0119] (比較例1～7)

表1に示したように、隣り合う大容積貫通孔同士を隔てる隔壁に凸部や凹部を設けない態様で、一体型ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面形状を変更したほかは、実施例1と同様にして一体型ハニカム構造体及び集合型ハニカム構造体を製造した。

なお、一体型ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面形状、及び、隣り合う大容積貫通孔同士を隔てる隔壁に設けた凸部の高さは、混合組成物の押出成形を行う際のダイの形状を変更することにより調整した。

[0120] (評価1;圧力損失)

図7に示したように、各実施例、参考例及び比較例に係る集合型ハニカム構造体をエンジンの排気通路に配設して排気ガス浄化装置とし、上記エンジンを回転数3000

$\text{min}^{-1}$ 、トルク50N・mで運転し、集合型ハニカム構造体にパティキュレートを8g/L捕集させ、その後、集合型ハニカム構造体の圧力損失を測定した。その結果を表2に示した。

[0121] (評価2;CO-Light off温度、HC-Light off温度)

各実施例、参考例及び比較例に係る一体型ハニカム構造体を反応試験機に設置し、模擬ガスの成分濃度を、 $\text{C}_3\text{H}_6$  (200ppm)、CO (300ppm)、 $\text{NO}_x$  (160ppm)、 $\text{SO}_x$  (8ppm)、 $\text{CO}_2$  (0.038%)、 $\text{H}_2\text{O}$  (10%)、 $\text{O}_2$  (13%)含有するものとし、空間速度(SV) 45000/hで上記成分の模擬ガスを一体型ハニカム構造体に導入し、模擬ガス温度を徐々に上昇させ、ハニカム構造体に入る前後のガス濃度を分析し、CO、HCの浄化率が50%になる温度を、それぞれCO-Light off温度、HC-Light off温度とした。その結果を表2に示した。

なお、測定装置としては、(堀場製作所社製、MOTOR EXHAUST GAS ANALYZER (MEXA-7500D)を用いた。本装置では、CO、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ はNDIR(非分散式赤外線吸収反応式)で、 $\text{O}_2$ はMPOP(磁気圧式)で、HCはFID(水素炎イオン化検出)で、 $\text{NO}_x$ はCLDで検出した。

[0122] (評価3;フィルタ再生試験)

図7に示したように、各実施例、参考例及び比較例に係る集合型ハニカム構造体をエンジンの排気通路に配設して排気ガス浄化装置とし、上記エンジンを運転して、集合型ハニカム構造体にパティキュレートを7g/L捕集させた。次に、パティキュレートを捕集させた集合型ハニカム構造体を反応試験機内に設置し、上記集合型ハニカム構造体に窒素ガスを130L/minの流量で導入しながら、上記集合型ハニカム構造体を200°Cに保持した。

次に、パティキュレートを含有していないこと以外はディーゼルエンジンの排気ガスとほぼ同じ組成の模擬ガスを上記集合型ハニカム構造体内に、温度650°C、圧力8kPa、時間7分間の条件で導入し、パティキュレートを燃焼させた。なお、この際、上記集合型ハニカム構造体より模擬ガス流入側に、市販のコーチェライトからなるハニカム構造の触媒担持体(直径144mm、長さ100mm、セル密度400セル/inch、白金5g/L)を設置し、このハニカム構造の担持体を通過した模擬ガスを上記集合型ハニ

カム構造体に導入した。

最後に、集合型ハニカム構造体の重量を測定して、7g/L捕集させたパティキュレートのうち、燃焼したパティキュレートの割合(フィルタ再生率)を求め、パティキュレートの浄化性能を評価した。その結果を表2に示した。

なお、上記模擬ガスは、 $C_3H_6$ を6540ppm、COを5000ppm、NOxを160、SOxを8ppm、 $CO_2$ を0.038%、 $H_2O$ を10%、 $O_2$ を10%含有するものとした。また、上記模擬ガスの導入により、上記集合型ハニカム構造体は、600°C程度まで昇温した。

[0123] [表1]

	ハニカム構造体 断面形状	開口率 $\alpha$ (%)	開口率比	突起高さ (mm)	突起幅 (mm)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ コート 量(g/L)
実施例1	図3(a)	37.97	1. 55	0. 1	0. 3	60
実施例2				0. 3	0. 3	60
実施例3				0. 6	0. 3	60
実施例4	図3(b)	44.79	2. 54	0. 1	0. 3	60
実施例5				0. 3	0. 3	60
実施例6				0. 6	0. 3	60
実施例7	図3(c)	51.77	4. 45	0. 1	0. 3	60
実施例8				0. 3	0. 3	60
実施例9				0. 6	0. 3	60
実施例10	図3(d)	59.04	6	0. 1	0. 3	60
実施例11				0. 3	0. 3	60
実施例12				0. 6	0. 3	60
実施例13	図4(a)	51.77	4. 45	0. 1	0. 3	60
実施例14				0. 3	0. 3	60
実施例15				0. 6	0. 3	60
実施例16	図4(c)	51.77	4. 45	0. 1	0. 3	60
実施例17				0. 3	0. 3	60
実施例18				0. 6	0. 3	60
実施例19	図4(e)	51.77	4. 45	0. 1	0. 3	60
実施例20				0. 3	0. 3	60
実施例21				0. 6	0. 3	60
実施例22	図5	51.77	4. 45	0. 1	0. 3	60
実施例23				0. 3	0. 3	60
実施例24				0. 6	0. 3	60
実施例25	図3(a)	37.97	1. 55	0. 3	0. 6	60
実施例26	図3(b)	44.79	2. 54	0. 3	0. 6	60
実施例27	図3(c)	51.77	4. 45	0. 3	0. 6	60
実施例28	図3(d)	59.04	6	0. 3	0. 6	60
参考例1	図1(c)	37.97	1. 55	0. 1*	0. 3	60
参考例2	図1(c)	44.79	2. 54	0. 1*	0. 3	60
参考例3	図1(c)	51.77	4. 45	0. 1*	0. 3	60
参考例4	図1(c)	59.04	6	0. 1*	0. 3	60
参考例5	図3(a)	37.97	1. 55	0. 3	0. 3	30
参考例6	図3(b)	44.79	2. 54	0. 3	0. 3	30
参考例7	図3(c)	51.77	4. 45	0. 3	0. 3	30
参考例8	図3(d)	59.04	6	0. 3	0. 3	30
比較例1	図3(a)	37.97	1. 55	0	0	60
比較例2	図3(b)	44.79	2. 54	0	0	60
比較例3	図3(c)	51.77	4. 45	0	0	60
比較例4	図3(d)	59.04	6	0	0	60
比較例5	図4(a)	51.77	4. 45	0	0	60
比較例6	図4(c)	51.77	4. 45	0	0	60
比較例7	図4(e)	51.77	4. 45	0	0	60
比較例8	図5	51.77	4. 45	0	0	60

注) \* : 凹部(溝)の深さ(mm)

	圧力損失 (kPa)	CO-Light off 温度(°C)	HC-Light off 温度(°C)	フィルタ再生 率(%)
実施例1	9.8	149	188	77
実施例2	9.6	147	186	79
実施例3	9.4	143	184	84
実施例4	9.5	152	192	82
実施例5	9.4	149	190	85
実施例6	9.2	147	187	89
実施例7	9.7	156	197	74
実施例8	9.5	153	195	77
実施例9	9.3	150	192	83
実施例10	10.2	160	203	70
実施例11	10.1	156	200	72
実施例12	9.9	153	198	78
実施例13	10.3	159	197	69
実施例14	10.0	155	195	72
実施例15	9.8	152	193	76
実施例16	10.0	154	195	83
実施例17	9.8	151	192	86
実施例18	9.6	149	190	91
実施例19	10.1	155	197	73
実施例20	9.8	153	195	75
実施例21	9.7	150	192	79
実施例22	10.9	159	205	68
実施例23	10.6	157	201	71
実施例24	10.4	155	199	75
実施例25	9.8	151	190	82
実施例26	9.5	152	193	87
実施例27	9.7	155	199	82
実施例28	10.3	158	204	77
参考例1	9.9	150	190	78
参考例2	9.7	154	193	83
参考例3	9.8	157	199	77
参考例4	10.2	161	205	72
参考例5	7.8	150	188	65
参考例6	7.5	151	193	71
参考例7	7.7	156	197	63
参考例8	8.1	157	202	60
比較例1	11.3	150	190	58
比較例2	11.1	153	193	55
比較例3	11.4	157	200	52
比較例4	11.8	162	205	54
比較例5	11.7	157	200	50
比較例6	13.0	153	198	55
比較例7	11.5	156	199	51
比較例8	13.3	159	203	49

[0125] 表1及び表2に示したように、隣り合う大容積貫通孔同士を隔てる隔壁に選択的触媒担持部である凸部又は凹部を設けた各実施例に係る集合型ハニカム構造体は、隣り

合う大容積貫通孔同士を隔てる隔壁に凸部又は凹部を設けなかつた比較例に係る集合型ハニカム構造体に比べて、パティキュレートを一定量捕集しても圧力損失が低く、フィルタの再生率も増加している。

また、隣り合う大容積貫通孔同士を隔てる隔壁に選択的触媒担持部である凸部又は凹部を設けた各実施例に係る一体型ハニカム構造体は、隣り合う大容積貫通孔同士を隔てる隔壁に凸部又は凹部を設けなかつた比較例に係る一体型ハニカム構造体に比べて、CO-Light off温度、HC-Light off温度が若干低くなっている。

### 図面の簡単な説明

- [0126] [図1](a)は、本発明の一体型ハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、(a)に示した本発明の一体型ハニカム構造体のA-A線断面図である。[図2]貫通孔の数が実質的に大容積貫通孔101と小容積貫通孔102とで1:2となるように構成されたハニカム構造体の長手方向に垂直な断面を模式的に示した断面図である。[図3](a)ー(d)は、本発明の一体型ハニカム構造体における長手方向に垂直な断面を模式的に示した断面図であり、(e)は、従来の一体型ハニカム構造体における長手方向に垂直な断面を模式的に示した断面図である。[図4](a)ー(f)は、本発明の一体型ハニカム構造体における長手方向に垂直な断面の一部を模式的に示した断面図である。[図5]本発明の一体型ハニカム構造体における長手方向に垂直な断面の一例を模式的に示した断面図である。[図6]本発明の集合体型ハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図である。[図7]本発明のハニカム構造体が設置された車両の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。[図8]従来のハニカム構造体の一例を模式的に示した断面図である。

### 符号の説明

- [0127] 10 集合体型ハニカム構造体  
13、14 シール材層  
15 ハニカムブロック

20 一体型ハニカム構造体

21 貫通孔

21a 大容積貫通孔

21b 小容積貫通孔

22 封止材

23 隔壁

23a 隣り合う大容積貫通孔21aと小容積貫通孔21bとを隔てる隔壁

23b 隣り合う大容積貫通孔21a同士を隔てる隔壁

24 凸部

## 請求の範囲

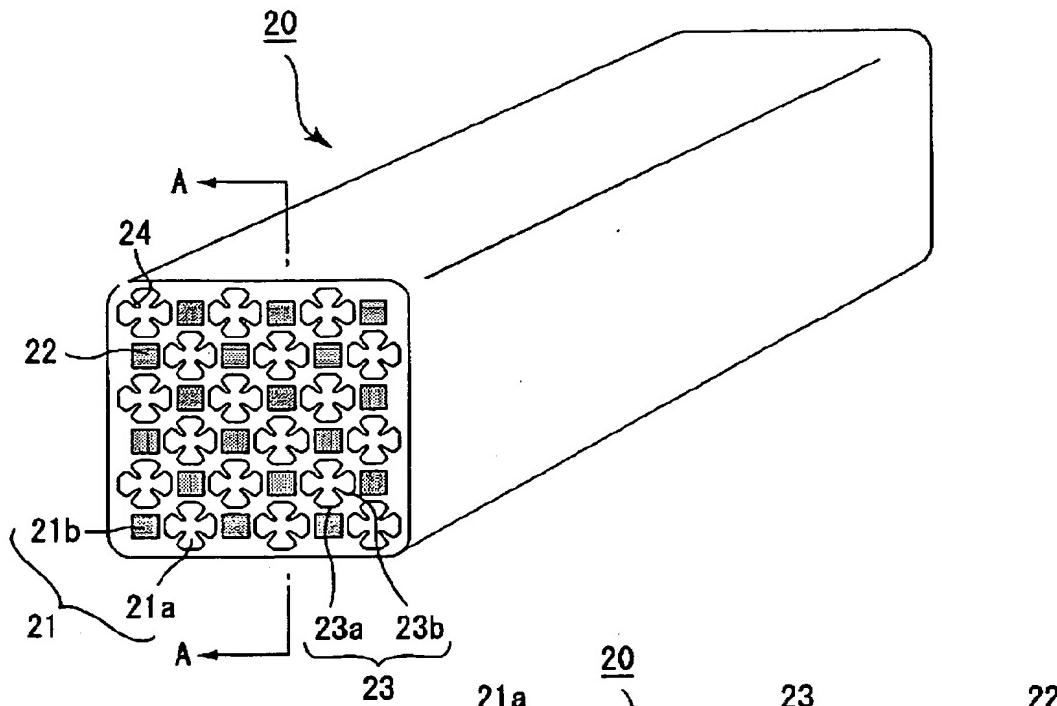
- [1] 多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム構造体であつて、  
前記多数の貫通孔は、長手方向に垂直な断面における面積の総和が相対的に大きくなるように一端部で封止されてなる大容積貫通孔群と、前記断面における面積の総和が相対的に小さくなるように他端部で封止されてなる小容積貫通孔群とからなり、前記大容積貫通孔群を構成し、かつ、隣り合う貫通孔同士を隔てる前記隔壁に、触媒を選択的に担持させるための選択的触媒担持部が設けられていることを特徴とするハニカム構造体。
- [2] 少なくとも選択的触媒担持部に触媒が担持されている請求項1に記載のハニカム構造体。
- [3] 選択的触媒担持部は、隣り合う大容積貫通孔群を構成する貫通孔同士を隔てる隔壁に設けられた凸部及び／又は凹部である請求項1又は2に記載のハニカム構造体。
- [4] 選択的触媒担持部に設けられた凸部は、隣り合う大容積貫通孔群を構成する貫通孔同士を隔てる隔壁の厚さの0.02～6倍の高さを有する請求項1～3のいずれか1に記載のハニカム構造体。
- [5] 選択的触媒担持部に設けられた凹部は、隣り合う大容積貫通孔群を構成する貫通孔同士を隔てる隔壁の厚さの0.02～0.4倍の深さを有する請求項1～3のいずれか1に記載のハニカム構造体。
- [6] 大容積貫通孔群を構成する貫通孔及び／又は小容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面の形状は、多角形である請求項1～5のいずれか1に記載のハニカム構造体。
- [7] 大容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面の形状は、八角形であり、小容積貫通孔群を構成する貫通孔の前記断面の形状は、四角形である請求項1～7のいずれか1に記載のハニカム構造体。
- [8] 大容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面における面積の総和と、小容積貫通孔群を構成する貫通孔の前記断面における面積の総和との比が1.5

ー2. 7である請求項1ー7のいずれか1に記載のハニカム構造体。

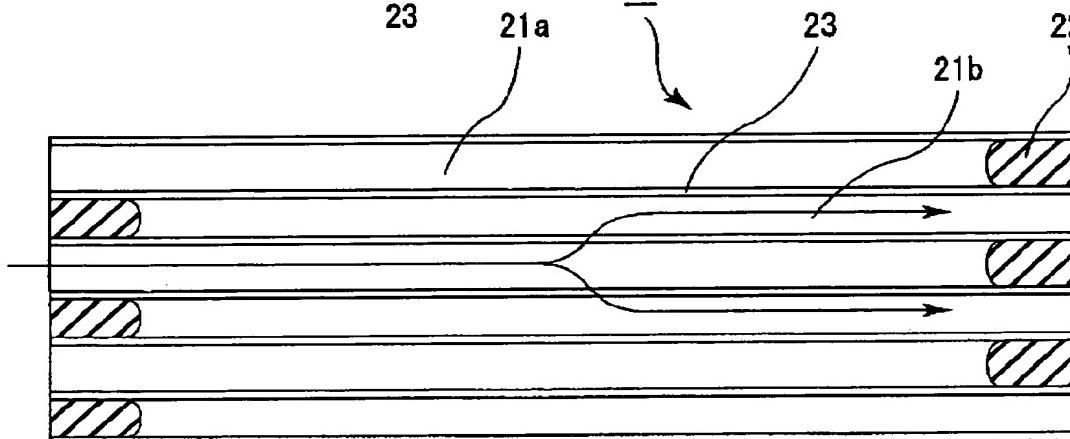
- [9] 長手方向に垂直な断面における隣り合う大容積貫通孔群を構成する貫通孔同士を隔てる隔壁と、隣り合う前記大容積貫通孔群を構成する貫通孔と小容積貫通孔群を構成する貫通孔とを隔てる前記隔壁との交わる角の少なくとも1つが鈍角である請求項1ー8のいずれか1に記載のハニカム構造体。
- [10] 大容積貫通孔群を構成する貫通孔及び／又は小容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面の角部の近傍が曲線により構成されている請求項1ー9のいずれか1に記載のハニカム構造体。
- [11] 隣り合う大容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面における重心間距離と、隣り合う小容積貫通孔群を構成する貫通孔の前記断面における重心間距離とが等しい請求項1ー10に記載のハニカム構造体。
- [12] 請求項1ー11のいずれか1に記載のハニカム構造体がシール材層を介して複数個組み合わされてなるハニカムブロックの外周面に、前記ハニカム構造体よりも気体を通過させにくい材質からなるシール材層が形成されてなるハニカム構造体。
- [13] 車両の排気ガス浄化装置に使用される請求項1ー12のいずれか1に記載のハニカム構造体。

[図1]

(a)

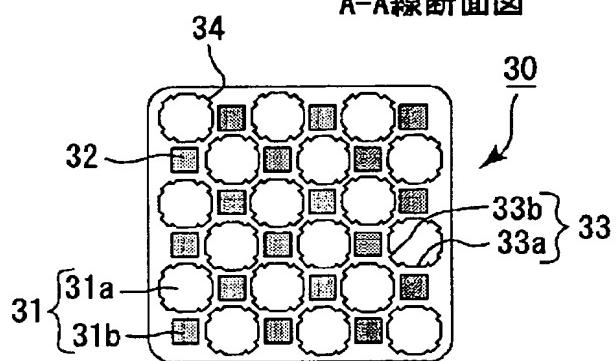


(b)

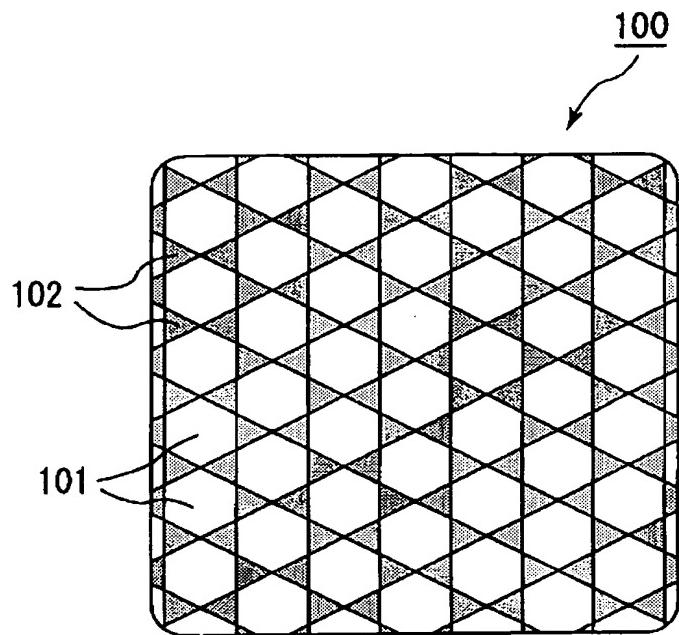


A-A線断面図

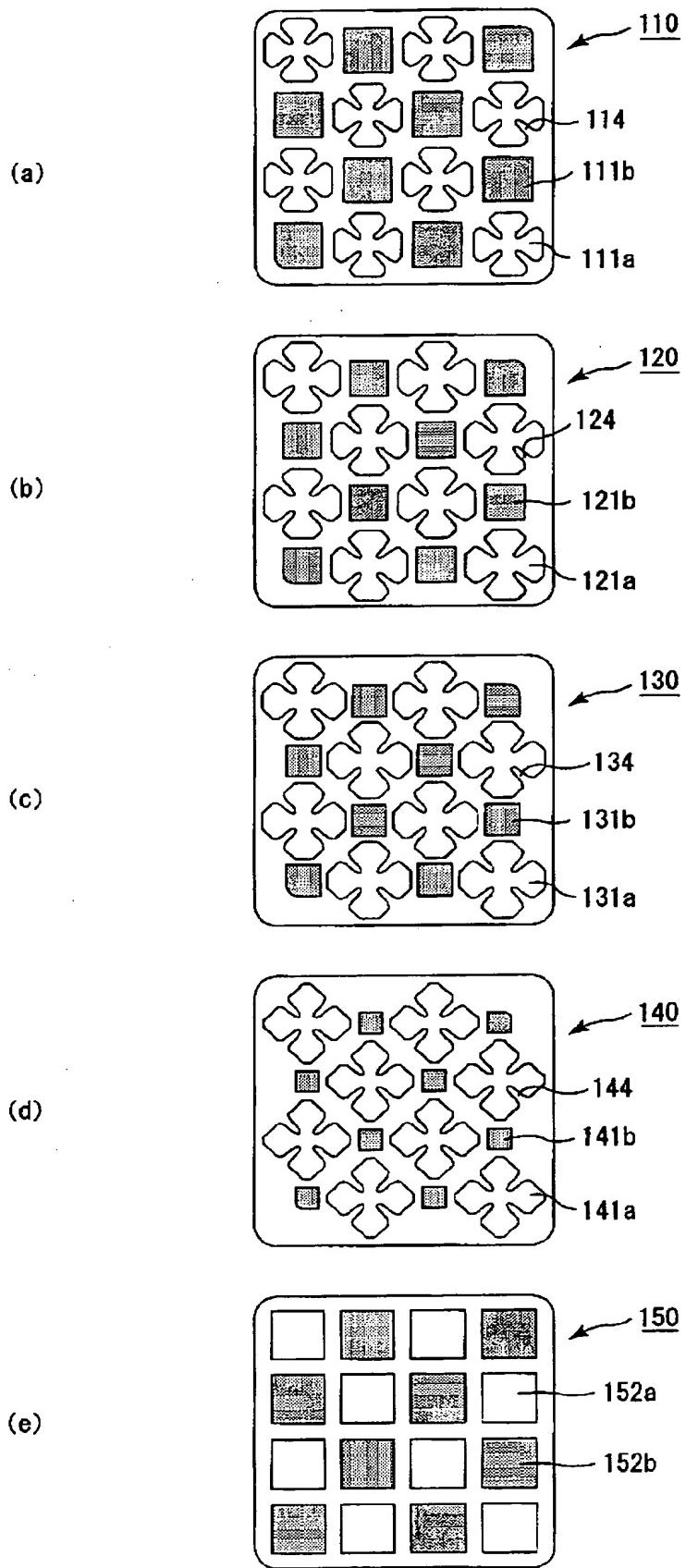
(c)



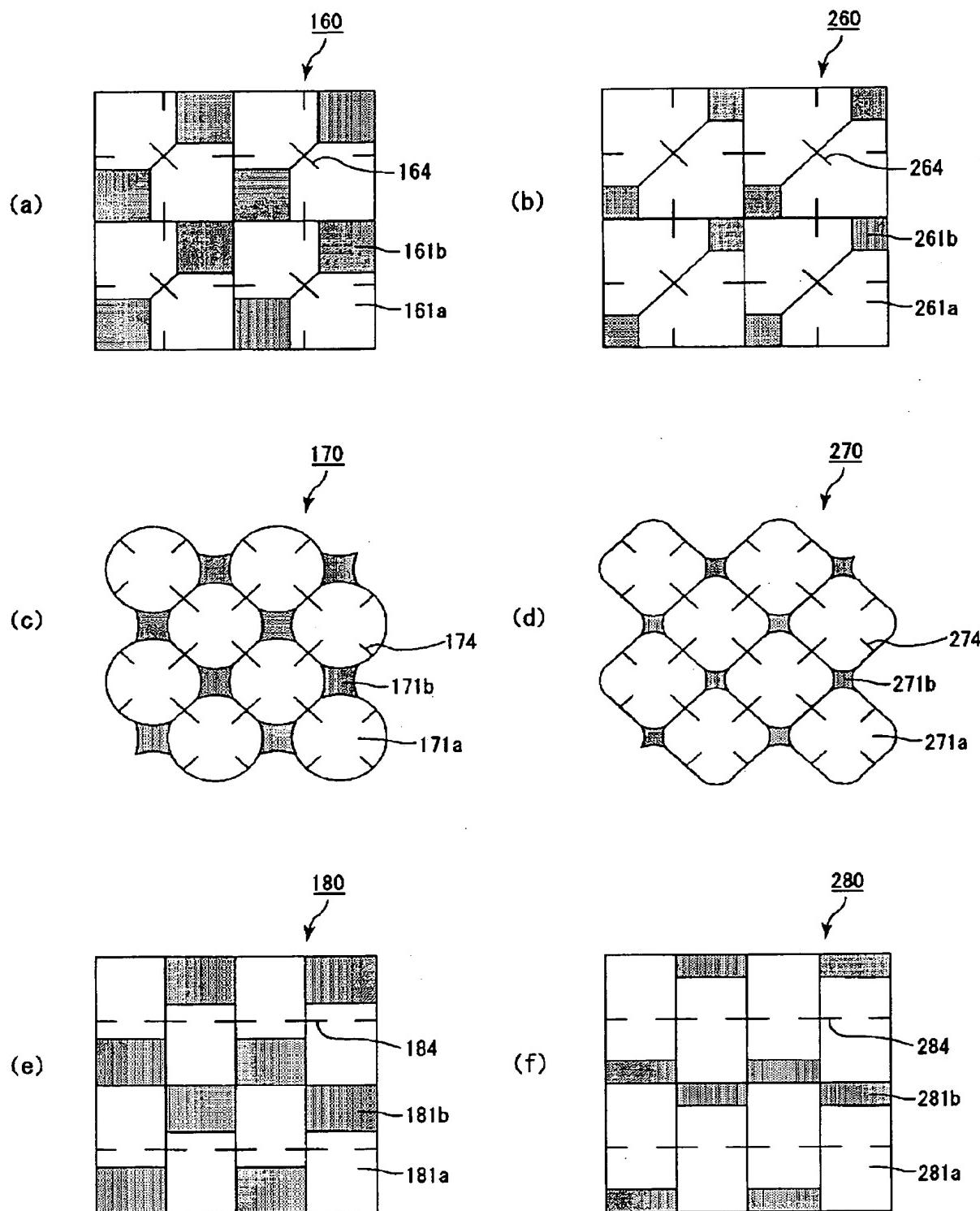
[図2]



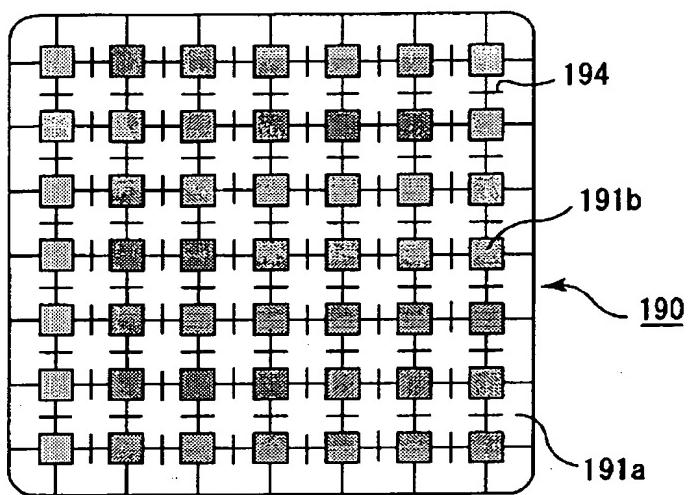
[図3]



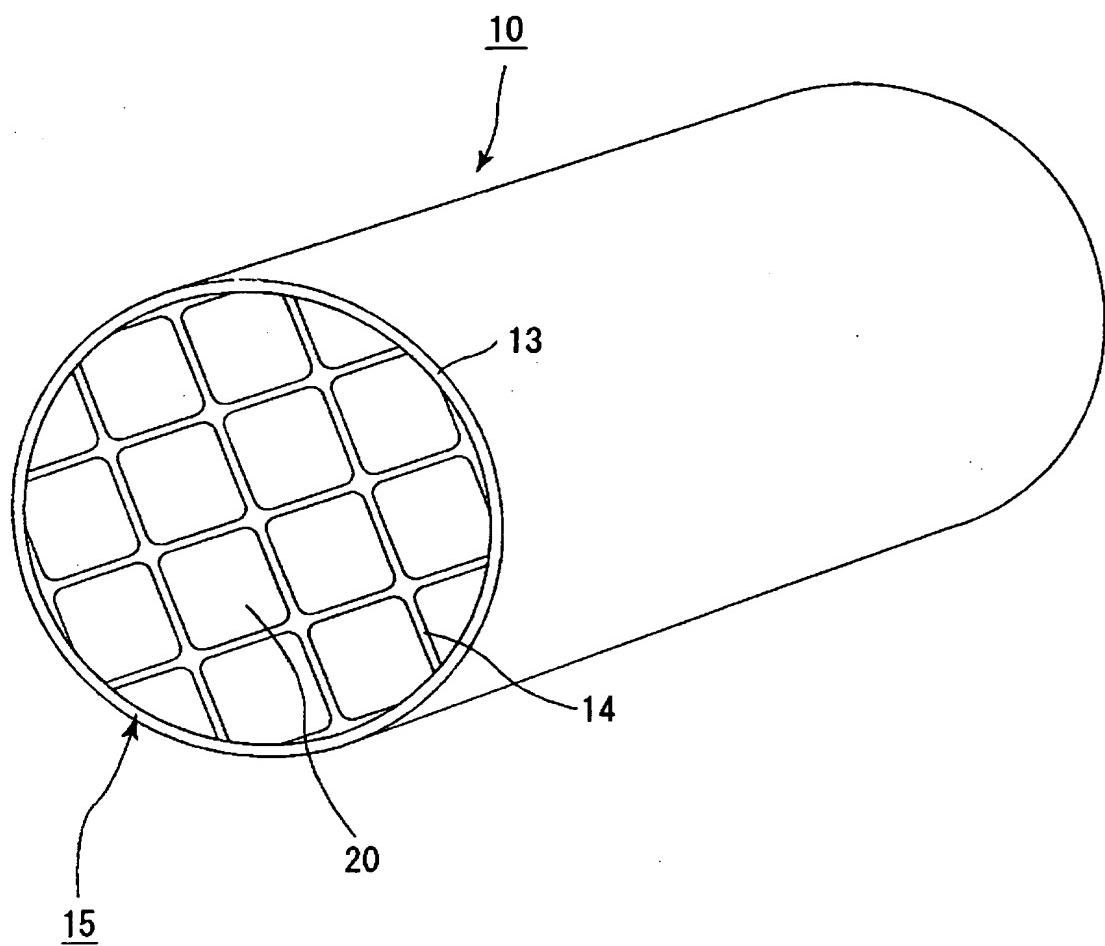
[図4]



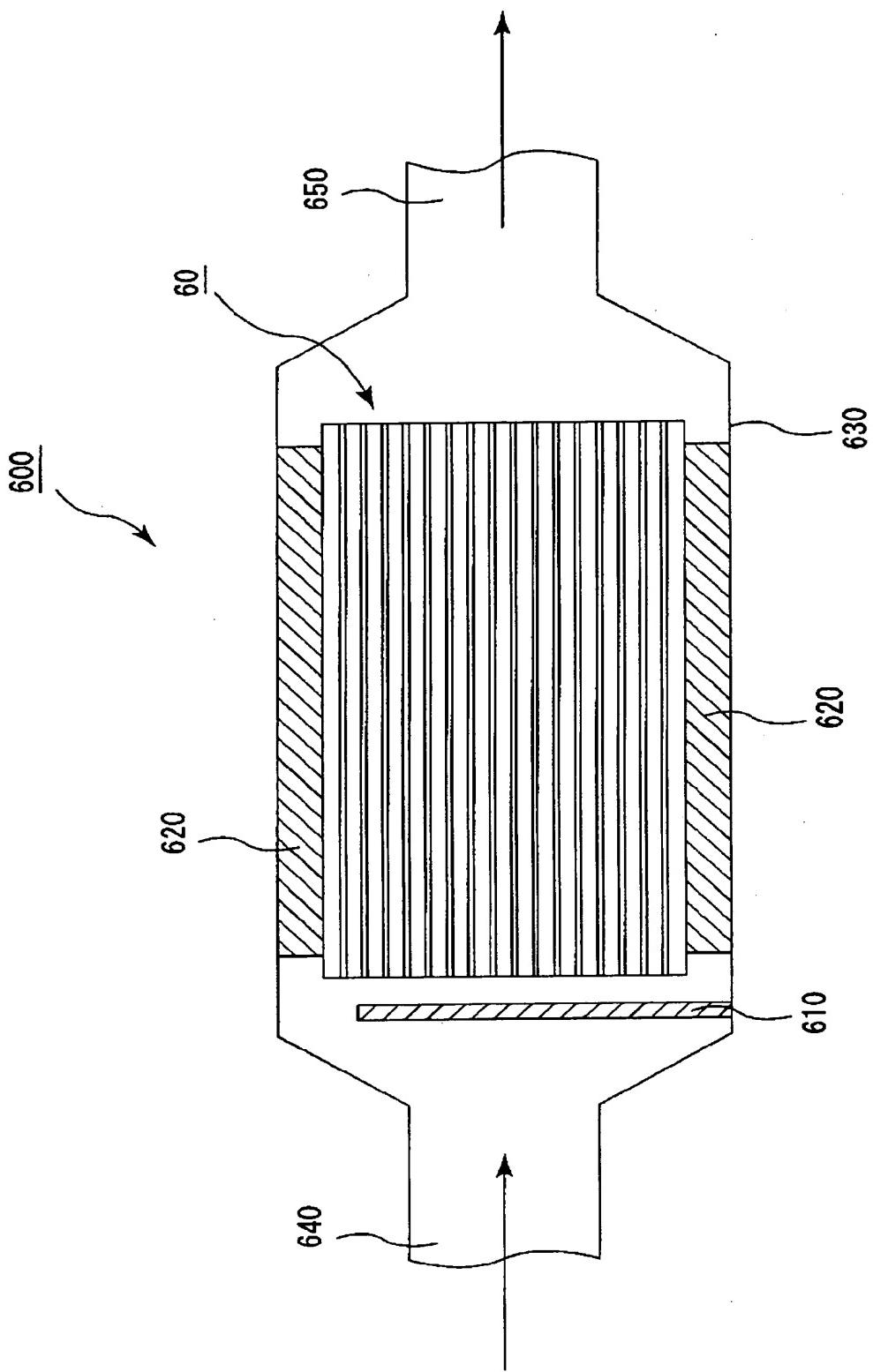
[図5]



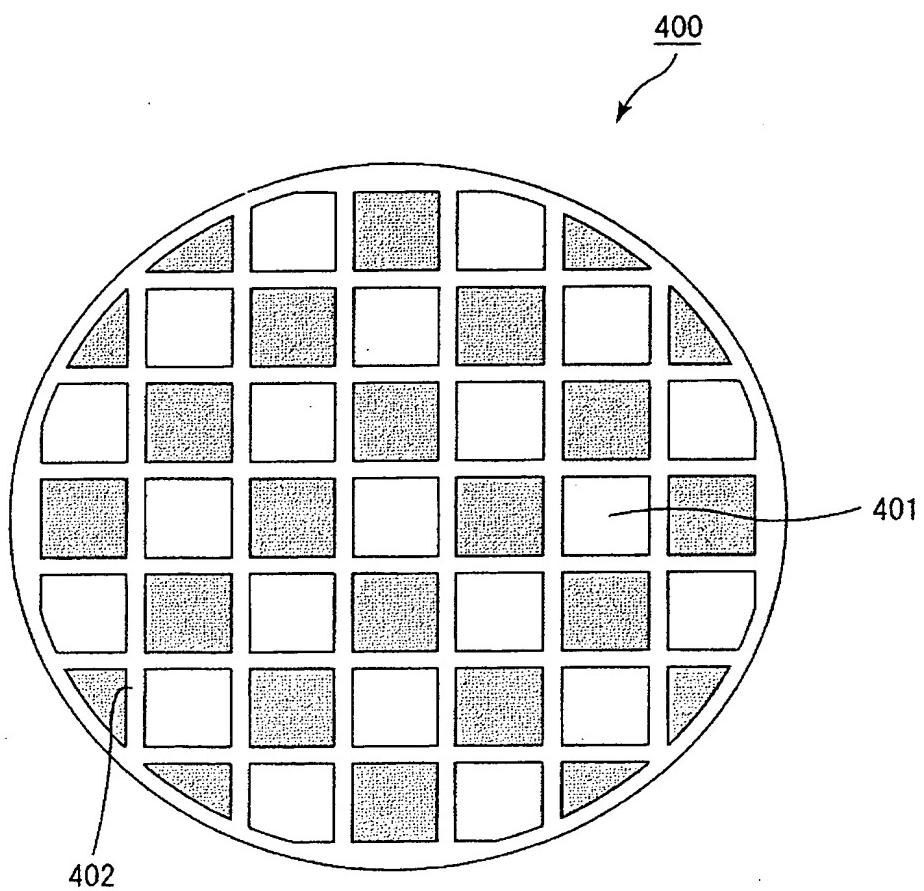
[図6]



[図7]



[図8]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015507

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01D39/20, 53/94, B01J32/00, 35/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01D39/20, 53/94, B01J32/00, 35/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-299809 A (Hitachi, Ltd.), 19 November, 1996 (19.11.96), Claims; Par. Nos. [0014] to [0019]; Figs. 1, 2 (Family: none)	1-13
A	JP 2002-177793 A (Nippon Soken, Inc.), 25 June, 2002 (25.06.02), Claims; Par. Nos. [0063], [0067]; Fig. 6 & US 2002/0045541 A1	1-13
A	WO 2002/096827 A1 (Ibiden Co., Ltd.), 05 December, 2002 (05.12.02), Page 11, line 24 to page 12, line 13 & EP 1403231 A1	1-13

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 February, 2005 (08.02.05)Date of mailing of the international search report  
01 March, 2005 (01.03.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015507

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-246250 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 11 September, 2001 (11.09.01), Par. Nos. [0043] to [0047]; Fig. 3 (Family: none)	1-12
A	JP 2001-334114 A (NGK Insulators, Ltd.), 04 December, 2001 (04.12.01), Claims; Par. Nos. [0021] to [0022] & WO 2002/100514 A1	6-10
A	JP 10-263416 A (Toyota Motor Corp.), 06 October, 1998 (06.10.98), Example 1; Fig. 1 & US 6149877 A	9,10

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))  
Int. C 1' B 01D 39/20, 53/94,  
B 01J 32/00, 35/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))  
Int. C 1' B 01D 39/20, 53/94,  
B 01J 32/00, 35/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2004
日本国登録実用新案公報	1994-2004
日本国実用新案登録公報	1996-2004

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 8-299809 A (株式会社日立製作所), 1996. 11. 19, 【特許請求の範囲】、段落【0014】- 【0019】、【図1】、【図2】 (ファミリーなし)	1-13
A	J P 2002-177793 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 2002. 06. 25, 【特許請求の範囲】、段落【0063】、【0067】、【図6】 & U S 2002/0045541 A1	1-13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 08. 02. 2005	国際調査報告の発送日 01. 3. 2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 服部 智 電話番号 03-3581-1101 内線 3468 4Q 8822

C(続き) . 関連すると認められる文献	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*		
A	WO 2002/096827 A1 (イビデン株式会社) 2002. 12. 05, 第11頁24行—第12頁13行 & EP 1403231 A1	1-13
A	JP 2001-246250 A (三菱重工株式会社) 2001. 09. 11, 段落【0043】—【0047】, 【図3】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2001-334114 A (日本碍子株式会社) 2001. 12. 04, 【特許請求の範囲】, 段落【0021】— 【0022】 & WO 2002/100514 A1	6-10
A	JP 10-263416 A (トヨタ自動車株式会社) 1998. 10. 06, 実施例1, 【図1】 & US 6149877 A & EP 857511 A2	9, 10